

26.1.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月14日
Date of Application:

出願番号 特願2003-070083
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-070083]

出願人 帝人ファイバー株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

RECEIVED

12 FEB 2004

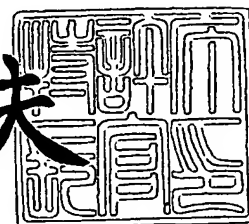
WIPO

PCT

2004年 1月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36745

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 6/62
C08G 63/82

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 小西 正洋

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 益田 剛

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会
社 松山事業所内

【氏名】 逢坂 浩幸

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

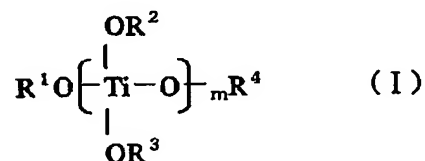
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル繊維及びそれからなる仮撚加工糸

【特許請求の範囲】

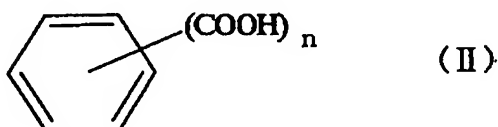
【請求項 1】 ポリエステルを溶融紡糸して引き取られた、単糸繊度が 0.1～1.0 d t e x である繊維において、該ポリエステルが、チタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであり、該チタン化合物成分が下記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシドと下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分であり、該リン化合物が下記一般式 (III) で表される化合物であり、チタンとリンの含有濃度が下記数式 (1) 及び (2) を同時に満足することを特徴とするポリエステル繊維。

【化 1】



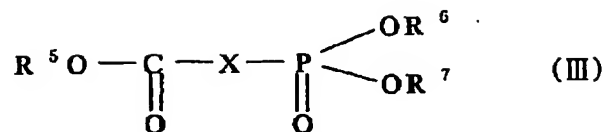
(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は 1～4 の整数を示し、かつ m が 2、3 又は 4 の場合、2 個、3 個又は 4 個の R^2 及び R^3 は、それぞれ同一であっても異なっていてどちらでもよい。)

【化 2】



(上記式中、 n は 2～4 の整数を表わす)

【化3】



(上記式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す(Y は、ベンゼン環を示す)。)

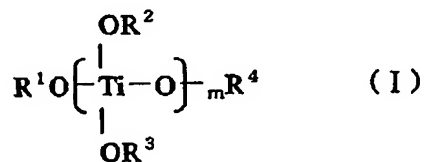
【数1】

$$\begin{aligned} 1 &\leq \text{P}/\text{Ti} \leq 15 & (1) \\ 10 &\leq \text{Ti}+\text{P} \leq 100 & (2) \end{aligned}$$

(ここで、 Ti はポリエステル中の、チタン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表し、 P はポリエステル中の、リン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表す。)

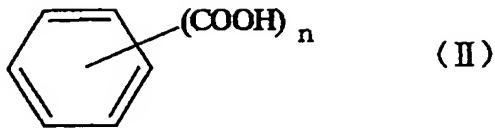
【請求項2】 芳香族ジカルボキシレートエステルが、チタン化合物成分を含む触媒の存在下で、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得られたジエステルであり、該チタン化合物成分が下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式(II)で表されるチタンアルコキシドと下記一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分である請求項1記載のポリエステル繊維。

【化4】



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は1～4の整数を示し、かつ m が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。)

【化5】



(上記式中、 n は2～4の整数を表わす)

【請求項3】 ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートである請求項1または2記載のポリエステル繊維。

【請求項4】 ポリエステル繊維が、2500～4000m/分で引き取った繊維である請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル繊維。

【請求項5】 ポリエステル繊維の複屈折率が、0.03～0.06である請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル繊維。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル繊維を延伸仮撚加工してなる仮撚加工糸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、単糸繊度が0.1～1.0dtexであるポリエステル繊維およびそれからなる仮撚加工糸に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、1dtex以下のポリエステル細繊度繊維を用いた織編物やそれからなる繊維製品は、柔らかく、スエード調の風合いが得られたため、盛んに用いられるようになった。また、上記繊維を延伸仮撚加工したポリエステル仮撚加工糸は、これを布帛にした時、風合いが柔らかいだけでなく、保温性、吸水、吸湿性などにも優れているので、衣料をはじめ、インテリア、車輛の内装・シートなど幅広い用途で使われるようになってきた。かかる細繊度のポリエステル繊維は製糸が難しく、従来様々な方法が提案されている（例えば、特許文献1など）。

【0003】

しかしながら、通常のポリエステル溶融紡糸においては、紡糸時間の経過と共に、紡糸口金吐出孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称する場合もある）が発現し、付着・堆積し、溶融ポリマーの正常な流れを阻害し、吐出糸条の屈曲、ピクツキ、旋回等（以下、単に異常吐出現象と称する場合もある）が進行し、ついには吐出ポリマー糸条が紡糸口金面に付着して断糸するという現象が起こる。

【0004】

特に、前述したような、単糸繊度が1 d t e x以下といった細繊度のポリエステル繊維を紡糸引き取りする際には、該口金異物が溶融ポリマー吐出状態に及ぼす影響が大きく、短時間で異常吐出現象が発生して、毛羽が多発するにとどまらず、頻繁に断糸がおこり、連続して紡糸運転することが困難となる。また、冷却・固化の過程で繊維構造斑が発生し、得られたポリエステル繊維は品質斑を内在したものとなり、該繊維を延伸仮撚加工に供した場合、これが毛羽、断糸を多発する原因となる。

【0005】

このような口金異物の付着・堆積原因は、ポリエステル中に存在するアンチモンに起因することが知られているが、そのアンチモンは、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート触媒として、優れた重縮合触媒性能を有する、また色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から、最も広く使用されているアンチモン系触媒に由来するものであり、通常のポリエステル中には必然的に存在している。

【0006】

これに対して、該アンチモン化合物以外の重縮合触媒、例えば、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも考えられるが、このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような、口金異物の付着・堆積は減少するものの、ポリエステル自身の黄色味が強くなり、ポリエステル繊維として衣料用途に使用できない色調となるという問題がある。

【0007】

【特許文献1】

特許第3043414号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、色調に優れ、安定した延伸仮撚加工が可能であり、毛羽のない極めて品質の高い仮撚加工糸が得られるポリエステル繊維を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

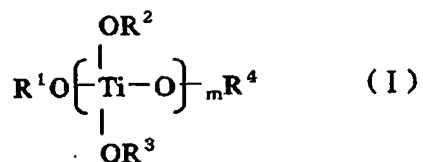
本発明者らは、上記目的を達成するため検討したところ、ポリエステルの重縮合触媒を適正化することによって、単糸繊度が1 d t e x以下といったポリエステル繊維の紡糸にもかかわらず、安定した製糸が可能であり、繊維構造斑の少ないポリエステル繊維を得られることがわかった。このため、該ポリエステル繊維を仮撚加工しても、断糸がほとんど発生せず、毛羽の少ない高い品質の仮撚加工糸が得られることを見出した。しかも、該ポリエステル繊維は色調にも優れたものであった。

【0010】

かくして、本発明によれば、ポリエステルの溶融紡糸して引き取られた、単糸繊度が0.1～1.0 d t e xである繊維において、該ポリエステルが、チタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであり、該チタン化合物成分が下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式(I)で表されるチタンアルコキシドと下記一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分であり、該リン化合物が下記一般式(III)で表される化合物であり、チタンとリンの含有濃度が下記数式(1)及び(2)を同時に満足することを特徴とするポリエステル繊維が提案される。

【0011】

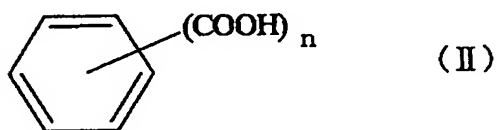
【化6】



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は1～4の整数を示し、かつ m が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。)

【0012】

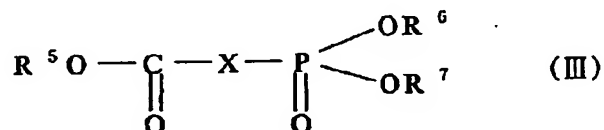
【化7】



(上記式中、 n は2～4の整数を表わす)

【0013】

【化8】



(上記式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す(Y は、ベンゼン環を示す)。)

【0014】

【数2】

$$\begin{aligned} 1 &\leq \text{P}/\text{Ti} \leq 15 & (1) \\ 10 &\leq \text{Ti}+\text{P} \leq 100 & (2) \end{aligned}$$

(ここで、 Ti はポリエステル中の、チタン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表し、 P はポリエステル中の、リン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表す。)

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリエステル繊維は、ポリエステルの溶融紡糸して引き取られた、単糸繊維度が $0.1 \sim 1.0 \text{ d t e x}$ の繊維である。上記ポリエステル繊維としては、 $2500 \sim 4000 \text{ m/分}$ で引き取られた繊維が好ましく、より好ましくは $2500 \sim 3500 \text{ m/分}$ で引き取られたものである。

【0016】

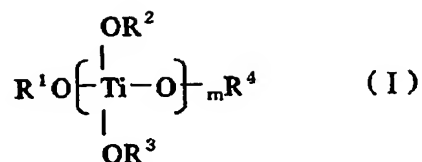
本発明においては、上記ポリエステルが、チタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであり、該チタン化合物成分が下記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシド及び下記一般式 (I) で表されるチタンアルコキシドと下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含む成分であり、該リン化合物が下記一般式 (III) で表される化合物であることが肝要である。これによって、極めて紡糸が難しい、単糸繊維度が 1 d t e x 以下といった細繊維度のポリエステル繊維であっても安定した製糸が可能であり、繊維構造斑の少ないポリエステル繊維とすることができる。このため、該ポリエステル繊維を仮撚加工に供しても、断糸がほとんど発生せず、毛羽の少ない品位の高い仮撚加工糸が得ることができる。しかも、上記ポリエステルから得られた細繊維度のポリエステル繊維は色調にも優れている。

【0017】

この本発明で用いられる、重縮合反応に触媒として用いられるチタン化合物成分は、最終製品の触媒に起因する異物を低減する観点から、ポリマー中に可溶なチタン化合物であることが必要であり、該チタン化合物成分としては、下記一般式 (I) で表される化合物、若しくは一般式 (II) で表される化合物と下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物である必要がある。

【0018】

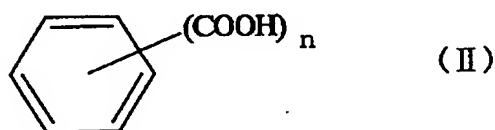
【化 9】



(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は1～4の整数を示し、かつ m が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。)

【0019】

【化10】



(上記式中、 n は2～4の整数を表わす)

【0020】

ここで、一般式 (I) で表されるチタンアルコキシドとしては、具体的にはテトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラフェノキシチタン、オクタアルキルトリチタネート、及びヘキサアルキルジチタネートなどが好ましく用いられる。

【0021】

また、本発明の該チタンアルコキシドと反応させる一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物が好ましく用いられる。

【0022】

上記チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させる場合には、溶媒に芳香族多価カルボン酸又はその無水物の一部または全部を溶解し、この混合液にチタンアルコキシドを滴下し、0～200℃の温度で少なくとも30分間、好ましくは30～150℃の温度で40～90分間加熱することによって行われる。この際の反応圧力については特に制限はなく、常圧で十分で

ある。なお、芳香族多価カルボン酸またはその無水物を溶解させる溶媒としては、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン及びキシレン等から所望に応じていずれを用いることもできる。

【0023】

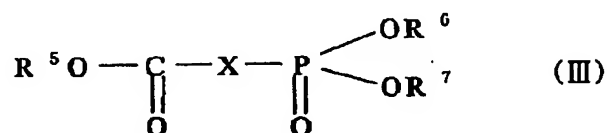
ここで、チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応モル比には特に限定はないが、チタンアルコキシドの割合が高すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタンアルコキシドの割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタンアルコキシドと芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応モル比は、2/1～2/5の範囲内とすることが好ましい。

【0024】

本発明で用いられる重縮合用の触媒系は、上記のチタン化合物成分と、下記一般式 (III) により表されるリン化合物とを含むものであり、両者の未反応混合物から実質的になるものである。

【0025】

【化11】



(上記式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す(Y は、ベンゼン環を示す)。)

【0026】

上記一般式 (III) のリン化合物 (ホスホネート化合物) としては、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボエトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボプロトキシフェニルメタンホスホン酸、カルボブトキシフェニルメタンホスホン酸等のホスホン酸誘導体のジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステ

ル類、ジブチルエステル類等から選ばれることが好ましい。

【0027】

上記のホスホネート化合物は、通常安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物との反応が比較的緩やかに進行するので、反応中における、チタン化合物の触媒活性持続時間が長く、結果として該チタン化合物のポリエステルへの添加量を少なくすることができる。また、一般式 (III) のリン化合物を含む触媒系に多量に安定剤を添加しても、得られるポリエステルの熱安定性を低下させることがなく、その色調を不良化することが無い。

【0028】

本発明では、上記のチタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒が、下記数式 (1) 及び (2) を同時に満足するものである必要がある。

【0029】

【数3】

$$\begin{array}{lcl} 1 & \leq & P/Ti \leq 15 \quad (1) \\ 10 & \leq & Ti+P \leq 100 \quad (2) \end{array}$$

(ここで、Tiはポリエステル中の、チタン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン酸成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表し、Pはポリエステル中の、リン元素のモル数の、全芳香族ジカルボン成分の総モル数に対する比(単位:ミリモル%)を表す。)

【0030】

ここで、(P/Ti)は1以上15以下であるが、2以上15以下であることが好ましく、さらには10以下であることが好ましい。この(P/Ti)が1未満の場合、ポリエステルの色相が黄味を帯びたものであり、好ましくない。また、(P/Ti)が15を越えるとポリエステルの重縮合反応性が大幅に低下し、目的とするポリエステルを得ることが困難となる。この(P/Ti)の適正範囲は通常の金属触媒系よりも狭いことが特徴的であるが、適正範囲にある場合、本発明のような従来にない効果を得ることができる。

【0031】

一方、(Ti+P)は10以上100以下であるが、20以上70以下であることがより好ましい。(Ti+P)が10に満たない場合は、製糸プロセスにおける生産性が大きく低下し、満足な性能が得られなくなる。また、(Ti+P)

が100を越える場合には、触媒に起因する異物が少量ではあるが発生し好ましくない。

【0032】

上記式中、Tiの量としては2～15ミリモル%程度が適当である。本発明で用いられているポリエステルポリマーは、上記のチタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリマーであるが、本発明においては、芳香族ジカルボキシレートエステルが、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなるジエステルであることが好ましい。

【0033】

ここで芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸を主とすることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸が全芳香族ジカルボン酸を基準として70モル%以上を占めていることが好ましく、さらには該テレフタル酸は、全芳香族ジカルボン酸を基準として80モル%以上を占めていることが好ましい。ここでテレフタル酸以外の好ましい芳香族ジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等を挙げることができる。

【0034】

もう一方の脂肪族グリコールとしては、アルキレングリコールであることが好ましく、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができるが、特にエチレングリコールであることが好ましい。

【0035】

本発明ではポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートであることが特に好ましい。ここでポリエステルが、テレフタル酸とエチレングリコールからなるエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルであることも好ましい。ここで「主たる」とは該エチレンテレフタレート繰返し単位がポリエステル中の全繰返し単位を基準として70モル%以上を占めていることをいう

【0036】

また本発明で用いるポリエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる主たる繰返し単位以外に、酸成分またはジオール成分としてポリエステルを構成する成分を共重合した、共重合ポリエステルとしてもよい。

【0037】

共重合する成分としては、酸成分として、上記の芳香族ジカルボン酸はもちろん、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などの二官能性カルボン酸成分又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができる。また、共重合するジオール成分としては上記の脂肪族ジオールはもちろん、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

【0038】

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を原料として共重合させ使用することができる。

これらは一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0039】

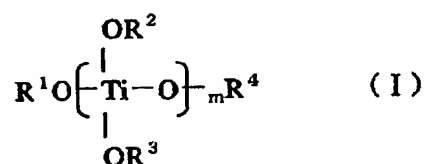
本発明においては、上記のような芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールからなる芳香族ジカルボキシレートエステルが用いられるが、この芳香族ジカルボキシレートエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとのジエステル化反応により得ることもできるし、あるいは芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと脂肪族グリコールとのエステル交換反応により得ることもできる。ただし、芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルを原料とし、エステル交換反応を経由する方法とした方が、芳香族ジカルボン酸を原料としジエステル化反応させる方法に比較し、重縮合反応中に安定剤として添加したリン化合物の飛散が少ないという利点がある。

【0040】

さらに、チタン化合物の一部及び／又は全量をエステル交換反応開始前に添加し、エステル交換反応触媒と重縮合反応触媒との二つの触媒として兼用させることが好ましい。このようにすることにより、最終的にポリエステル中のチタン化合物の含有量を低減することができる。ポリエチレンテレフタレートの例で、さらに具体的に述べると、テレフタル酸を主とする芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を、下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシド、及び下記一般式（I）で表されるチタンアルコキシドと下記一般式（II）で表される芳香族多価カルボン酸又はその無水物とを反応させた生成物からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むチタン化合物成分の存在下に行い、このエステル交換反応により得られた、芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールとのジエステルを含有する反応混合物に、更に下記一般式（III）により表されるリン化合物を添加し、これらの存在下に重縮合することが好ましい。

【0041】

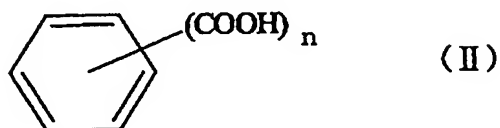
【化12】



（上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一若しくは異なって、アルキル基又はフェニル基を示し、 m は1～4の整数を示し、かつ m が2、3又は4の場合、2個、3個又は4個の R^2 及び R^3 は、それぞれ同一であっても異なってもどちらでもよい。）

【0042】

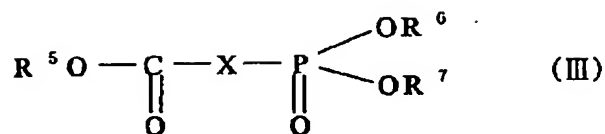
【化13】



（上記式中、 n は2～4の整数を表わす）

【0043】

【化14】



(上記式中、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって炭素数原子数1～4のアルキル基を示し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}(\text{Y})$ を示す(Y は、ベンゼン環を示す)。)

【0044】

なお、該エステル交換反応を行う場合には通常は常圧下で実施されるが、0.05～0.20MPaの加圧下を実施すると、チタン化合物成分の触媒作用による反応が更に促進され、かつ副生物のジエチレングリコールが大量に発生することもないので、熱安定性などの特性が更に良好なものとなる。温度としては160～260℃が好ましい。

【0045】

また、本発明において、芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸である場合には、ポリエステルの出発原料としてテレフタル酸及びテレフタル酸ジメチルが用いられるが、その場合にはポリアルキレンテレフタレートを経重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチル又はこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、ポリエステルを構成する全酸成分を基準として70重量%以上使用することもできる。この場合、前記ポリアルキレンテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートであることが好ましく、特に回収されたPETボトル、回収された繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、さらには、これら製品の製造工程において発生するポリマー屑などをポリエステル製造用原料源とする再生ポリエステルを用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。

【0046】

ここで、回収ポリアルキレンテレフタレートを経重合してテレフタル酸ジメチルを得る方法には特に制限はなく、従来公知の方法をいずれも採用することができる。また、上記、回収された、テレフタル酸ジメチルからテレフタル酸を回収

する方法にも特に制限はなく、従来方法のいずれを用いてもよい。テレフタル酸に含まれる不純物については、4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、安息香酸及びヒドロキシテレフタル酸ジメチルの含有量が、合計で1 ppm以下であることが好ましい。また、テレフタル酸モノメチルの含有量が、1～5000 ppmの範囲にあることが好ましい。回収されたテレフタル酸と、アルキレングリコールとを直接エステル化反応させ、得られたエステルを重縮合することによりポリエステルを製造することができる。

本発明では、ポリエステルが上記のような再生ポリエステルであることがより好ましい。

【0047】

本発明で用いられるポリエステルの固有粘度は、0.40～0.80の範囲にあることが好ましく、さらに0.45～0.75、特に0.50～0.70の範囲が好ましい。固有粘度が0.40未満であると、繊維の強度が不足するため好ましくない。他方、固有粘度が0.80を越えると、原料ポリマーの固有粘度を過剰に引き上げる必要があり不経済である。

【0048】

本発明で用いるポリエステルは、必要に応じて少量の添加剤、例えば滑剤、顔料、染料、酸化防止剤、固相重合促進剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、遮光剤、艶消剤等を含んでいてもよく、特に艶消剤として酸化チタン、安定剤としての酸化防止剤は好ましく添加され、酸化チタンとしては、平均粒径が0.01～2 μm の酸化チタンを、最終的に得られるポリエステル組成物中に0.01～10重量%含有させるように添加することが好ましい。

【0049】

また、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤が好ましいが、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量は1重量%以下であることが好ましい。1重量%を越えると製糸時のスカムの原因となり得る他、1重量%を越えて添加しても溶融安定性向上の効果が飽和してしまう為好ましくない。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量は0.005～0.5重量%の範囲が更に

好ましい。またこれらヒンダードフェノール系酸化防止とチオエーテル系二次酸化防止剤を併用して用いることも好ましく実施される。

【0050】

該酸化防止剤のポリエステルへの添加方法は特に制限はないが、好ましくはエステル交換反応、またはエステル化反応終了後、重合反応が完了するまでの間の任意の段階で添加する方法が挙げられる。

【0051】

本発明においては、ポリエステル繊維の複屈折率 (Δn) を 0.03～0.06 とするのが、延伸仮撚加工での断糸や毛羽の発生をさらに抑制できる点で、より好ましい。上記の複屈折率は、熔融紡糸での引き取り速度を前述のように 2500～4000 m/分とすることにより達成できる。

【0052】

上記ポリエステル繊維のその他の物性としては、イブネス U% が 0.8% 以下、密度が 1.345～1.370 g/cm³、温水 (65℃) 収縮率が 25～55%、最大点強度が 1.5～3.0 cN/dtex、破断伸度が 90～160%、一次降伏応力が 0.25～0.70 cN/dtex、熱応力ピーク値が 0.1～0.2 cN/dtex、熱応力ピーク温度が繊維を構成するポリエステルのガラス転移温度 (T_g) より 0～10℃ 高いことが好ましい。このような物性を有するポリエステル繊維とすることにより、安定した延伸仮撚加工が可能であり、より優れた均染性、加工糸物性を有する加工糸を得ることができる。

【0053】

以上に述べた本発明のポリエステル繊維は、例えば以下の方法によって製造することができる。

【0054】

ポリエステルの固有粘度 (35℃のオルソークロロフェノール溶液を溶媒として使用し測定) は、通常衣料用布帛素材として使用されるポリエステルと同じ程度の固有粘度 0.45～0.70 のもので良いが、単糸繊度が 0.1～1.0 dtex である細繊度繊維の熔融紡糸には、固有粘度 0.50～0.67 の範囲のものをを用いるのが望ましい。

【0055】

前記のペレット状となしたポリエステルを常法で乾燥し、スクリュウ押出機を備えた通常の熔融紡糸設備で熔融し、該ポリエステルの融点 (T_m) よりも $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 高い温度に加熱し、紡糸パック内にて濾過して、紡糸口金から吐出する。濾過する際の濾過層内の滞留時間は、該ポリエステル熔融物が冷却固化された後の固有粘度 (η_f) が $0.50 \sim 0.60$ 、より好ましくは $0.55 \sim 0.58$ となるようにするのが望ましい。また、吐出孔1孔当りの断面積は $7 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 、該吐出孔の長さ (L) と直径 (D) との比 (以下 L/D と称する) は $4 \sim 10$ の範囲および吐出孔1孔当りの吐出量は $0.06 \sim 0.20 \text{ g/分}$ の範囲が、吐出ポリマー流を安定にする上で望ましい。

【0056】

次いで、熔融吐出した紡出糸条を、冷却しないように保温した雰囲気中を通過させた後、クロスフロー式紡糸筒からの冷却風 (温度は約 25°C が好ましい) で冷却し、メタリングノズル式の給油集束装置などのガイドで油剤を付与し、フィラメント束として集束し、インターレースノズルにより交絡を付与し、前述の速度で引き取る。

【0057】

この際、紡糸口金面から $0 \sim 40 \text{ mm}$ の距離内を、吐出されたポリエステル熔融物の冷却が遅延されるように、雰囲気温度が $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲となるよう加熱することにより、より安定した紡糸を行うことができ好ましい。また、紡糸口金吐出面から $350 \sim 500 \text{ mm}$ の位置でフィラメント束を収束することにより、吐出ポリマー糸条の揺らぎを小さくでき、得られたポリエステル繊維の単糸断面の均斉性 (イブネス $U\%$) をより向上でき、好ましい。

【0058】

本発明のポリエステル繊維からは、これを延伸仮撚加工して、毛羽などが極めて少ない品質に優れた仮撚加工糸とすることができる。

【0059】

上記仮撚加工糸の物性としては、全撈縮率 TC が $2 \sim 5\%$ 、熱水収縮率 FS が $2.5 \sim 4.5\%$ 、破断強度が $2.5 \sim 4.5 \text{ cN/dtex}$ 、破断伸度が 15

～35%であることが好ましい。かかる物性の仮撚加工糸は、細繊度でありながら、毛羽、未解撚スポットが少なく均斉性（染斑）にすぐれている。

【0060】

上記の仮撚加工糸を製造する方法としては、例えば、図1に示すような工程を用いて製造することができる。また、その際、下記条件で、延伸仮撚加工を行うことが好ましい。

【0061】

まず、ポリエステル繊維に、仮撚加工糸で測定した交絡度が50～90個/m、好ましくは60～80個/m、となるように空気交絡を施す。この際、かかる空気交絡は、例えばインターレースノズル（図1の4）を通すことにより付与できる。これにより、繊維全体にわたり均一な撚りおよび延伸を付与できる。

【0062】

次に、延伸仮撚ヒーター内の滞留時間を0.052～0.300sec、該ヒーター出口での走行フィラメント糸条の温度が該ポリエステル重合体のガラス転移温度（ T_g ）より90～140℃高い温度となるようにして、延伸倍率1.40～1.70倍で延伸仮撚加工して仮撚加工糸とする。

【0063】

この際、例えば、摩擦仮撚具（図1の7）などを用いて延伸仮撚加工を行う。延伸倍率は1.40～1.70倍とするのが好ましく、より好ましくは1.5～1.6倍、とする。これにより、未解撚スポット、染斑などの発生を抑制できる。

【0064】

また、延伸仮撚ヒーター（図1の5）出口での走行フィラメント糸条の温度が、ポリエステル重合体のガラス転移温度（ T_g ）より90～140℃、好ましくは110～130℃、高い温度であり、走行フィラメント糸条の該ヒーター内滞留時間が0.052～0.300sec、好ましくは0.060～0.150sec、となるように熱処理を行う。延伸仮撚ヒーター出口での走行フィラメント糸条温度は、市販の非接触型走行物温度計（例えば帝人エンジニアリング（株）のH-7508）を用いて、延伸仮撚中の走行糸条で測定することができる。ま

た、ヒーター長が1.0～2.5mのものが好ましい。

【0065】

次に、延伸仮撚加工後のポリエステル繊維に、油剤を付与することが好ましい。通常の仮撚加工糸には重量基準で0.5～1重量%程度の油剤（主成分鉱物油）が付与されが、単糸繊度が0.5 d t e x以下で、フィラメント数が100以上の場合、油剤が各フィラメント表面を均等に覆うようにするためには、1.3～3.0重量%、好ましくは1.5～2.3重量%の油剤を付与するのが望ましい。これにより、撚糸、整経、製編、製織工程など後工程における糸解舒性不良あるいはガイド類との抵抗を小さくでき、同時に、後工程のガイド類への油剤スカム蓄積を抑制できる。仕上げ油剤の付与は図1の10に示すような、ローラー式あるいは計量ノズル式油剤アプリーケーターで付与すれば良い。

【0066】

得られた仮撚加工糸を、巻取張力（測定位置：図1の12）を0.05～0.30 c N / d t e x、好ましくは0.12～0.23 c N / d t e x、速度を500～1200 m / 分、好ましくは600～1000 m / m i n、で巻き取る（図1の14）。これにより、高い巻取張力によりパッケージの巻締めや、紙管の潰れが発生して、仮撚加工糸パッケージの内外層における糸品質差が生ずるのを抑えることができる。また、または、仮撚具上での糸揺れ、いわゆるサージング現象が発生せず、正常な巻き取りが可能となる。また未解撚スポットの発生を抑制できる。

【0067】

なお、延伸仮撚加工に用いる仮撚具は、硬度75～95度、厚さ5～12 mmのウレタンディスクを3軸に配列した摩擦仮撚型ディスクユニットを好ましく用いることができる。該ディスクの回転軸に対し、糸条の走行角度が30～45度となるようにして延伸仮撚を施すのが好ましい。また、仮撚数（回 / m）を（25000～35000） / （仮撚加工糸の繊度（d t e x））^{1/2}となるように仮撚条件を設定すると、毛羽の発生をより低減することができるので好ましい。

【0068】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

(1) 固有粘度

オルソクロロフェノールを溶媒として使用し 35℃ で測定した。

(2) ポリエステル中のチタン、リン含有量

サンプルをアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平面を有する成型体に形成し、蛍光 X 線測定装置（理学電機工業株式会社製 3270 型）に供して、定量分析した。

(3) ジエチレングリコール (DEG) 量

抱水ヒドラジンをを用いてポリマーを分解し、ガスクロマトグラフィー（株式会社日立製作所製「263-70」）を用い、常法に従って測定した。

(4) 口金異物高さ

各実施例に示す方法、条件で溶融紡糸を行い、3、6、9 日後に紡糸口金表面に離型剤を吹き付けて、吐出ポリマーが付着しないようにして、紡糸口金を取り外し、顕微鏡にて吐出孔周辺に付着・堆積した口金異物の高さを測定した。全ての吐出孔について口金異物の高さを測定し、それらの平均値で表した。

(5) 複屈折率 (Δn)

オリンパス BH-2 偏光顕微鏡を使用し、コンペンセーター法により単糸のレターデーションと糸径を測定し、複屈折率を求めた。

(6) 密度

密度が 1.276 ~ 1.416 の範囲内になるように調整した n-ヘプタン/四塩化炭素混合液を使用し、密度勾配管法により測定した。

(7) 紡糸断糸

実施例の条件で、1 錘建ての溶融紡糸機を 1 週間連続運転し、人為的あるいは機械的要因に起因する断糸を除き、その間に発生した断糸回数を記録し、1 錘・1 日当たりの断糸回数を計算し、紡糸断糸とした。

【0069】

(8) ポリエステル重合体のガラス転移温度 (T_g)

規定量のポリエステル重合体をアルミサンプルパンに封入し、DSC 測定装置

にて、窒素気流下に室温 $\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 280°C まで昇温し、2分間保持した後、直ちに取りだして、窒素雰囲気中で急冷し、ポリマーがアモルファス状態で固まったサンプルパンを作成した。それを再度、上記の条件で昇温し、昇温曲線からガラス転移温度を測定した。

(9) 走行フィラメント糸条の温度

帝人エンジニアリング(株)製の非接触走行物温度計(H-7508)を用いて延伸仮撚ヒーター出口の走行フィラメント糸条の温度を測定した。

(10) 交絡度

ロッシェルド式インターレース測定器を使用して1m当りの交絡数を測定した。この測定を10回実施し、その平均値で表した。

(11) 毛羽

東レ(株)製DT-104型毛羽カウンター装置を用いて、仮撚加工糸を500m/分の速度で20分間連続測定して発生毛羽数をカウントし、 10^6m あたりの個数で表記した。

(12) 全撓縮率TC (%)

極細仮撚加工糸に 0.044cN/dtex ($50\text{mg}/\text{デニール}$)の張力を掛けてカセ枠に巻き取り、約 3300dtex のカセを作る。カセ作成後、カセの一端に $0.00177\text{cN/dtex} + 0.177\text{cN/dtex}$ ($2\text{mg}/\text{デニール} + 200\text{mg}/\text{デニール}$)の荷重を負荷し、1分間経過後の長さ L_0 (cm)を測定する。次いで、 0.177cN/dtex ($200\text{mg}/\text{デニール}$)の荷重を除去した状態で、 100°C の沸水中にて20分間処理する。沸水処理後 0.00177cN/dtex ($2\text{mg}/\text{デニール}$)の荷重を除去し、24時間自由な状態で自然乾燥する。自然乾燥した試料に、再び $0.00177\text{cN/dtex} + 0.177\text{cN/dtex}$ ($2\text{mg}/\text{デニール} + 200\text{mg}/\text{デニール}$)の荷重を負荷し、1分間経過後の長さ L_1 (cm)を測定する。次いで、 0.177cN/dtex ($200\text{mg}/\text{デニール}$)の荷重を除去し、1分間経過後の長さ L_2 を測定し、次の算式で撓縮率を算出した。この測定を10回実施し、その平均値で表した。

$$\text{撓縮率TC (\%)} = [(L_1 - L_2) / L_0] \times 100$$

【0070】

(13) 破断強度、破断伸度

(株) 島津製作所製テンシロン引張試験機を用いて試料長 20 cm、伸長伸度 20 %/分の条件で引張試験を行い荷重・伸張曲線をから求めた。

(14) 仮撚加工断糸回数 (回数/Ton)

実施例の条件で、延伸仮撚加工機を 1 週間連続運転し (10 kg 巻未延伸ポリエステル糸パッケージを延伸仮撚加工し、5 kg 巻仮撚加工糸パッケージを 2 個作成する)、人為的あるいは機械的要因に起因する断糸を除き、その間に発生した断糸回数を記録し、(断糸) 回数/Ton で仮撚加工断糸とした。

(15) ($L^* - b^*$) 値

ポリエステル繊維を 12 ゲージ丸編機で 30 cm 長の筒編みとし、ミノルタ株式会社製ハンター型色差計 CR-200 を用い、 L^* 値、 b^* 値を測定し、その差を ($L^* - b^*$) 値とした。

【0071】

[実施例 1]

テレフタル酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 70 部との混合物に、テトラ-*n*-ブチルチタネート 0.009 部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07 MPa の加圧を行い 140℃ から 240℃ に昇温しながらエステル交換反応させた後、トリエチルホスホノアセテート 0.035 部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

【0072】

その後、反応生成物を重合容器に移し、290℃ まで昇温し、26.67 Pa 以下の高真空にて重縮合反応を行って、固有粘度 0.60、ジエチレングリコール量が 1.5 % であるポリエステルを得た。さらに得られたポリエステルを常法に従いチップ化した。また、このポリエステルの P は 5 ミリモル%、Ti は 30 ミリモル% であり、P/Ti は 6、P+Ti は 35 ミリモル% であった。

【0073】

次にこのチップを乾燥し、スクリー式押出機を装備した熔融紡糸設備にて熔融し、315℃ に保たれたスピンプロックに導入し、紡糸パックで濾過し、直径

0. 15 mmの円形吐出孔が288個穿設された紡糸口金から、吐出量39 g/min量で吐出した。

【0074】

次いで、吐出されたポリマー流を、紡糸口金面から30 mmの間の雰囲気が230℃に保たれたホットゾーンを通過せしめ、クロスフロー式紡糸筒からの25℃の冷却風で冷却し、紡糸口金面から420 mmの位置（集束長）に設置されたメタリングノズル式給油ガイドで油剤を付与しつつ、フィラメント束として集束し、表面速度3000 m/分で回転している1対（2個）のゴデットローラーで引き取り、ワインダーにて巻き取り、複屈折率が0.047、密度が1.346のポリエステル繊維（130.5 d t e x / 288 f i l a m e n t s）を得た。

【0075】

この際、口金異物の高さは、紡糸3日後が1.8 μ m、9日後でも3.0 μ mであり、紡糸断糸が0.14回/日・錘と極めて少なかった。また、得られたポリエステル繊維は、毛羽が0.01個/10⁶m以下であり、(L^{*}-b^{*})値が95.0であった。

【0076】

該ポリエステル繊維を、帝人製機（株）製HTS-15V延伸仮撚加工機（1.04 mの非接触スリットヒーター装備）に掛け、先ず未延伸ポリエステル糸を解舒しつつ、交絡度が65となるようにエアーノズルを通して空気交絡を施した。引き続き、硬度90度、厚み9 mm、直径58 mmのウレタンディスクを3軸に配列した摩擦仮撚ディスクユニットに、該ディスクの回転軸に対し、糸条の走行角度が40度となるように糸条を走行させ、撚数×仮撚加工糸繊度^{1/2}（d t e x）=30000、走行フィラメント糸条温度206℃（T_gより133℃高い）、ヒーター内滞留時間0.089 s e c. および延伸倍率1.57の条件で延伸同時仮撚加工を施し、仮撚加工糸仕上げ油剤（主成分：鉱物油90%）を繊維重量基準で1.8重量%付着させ、0.18 c N / d t e xの巻取張力をかけ、700 m / m i nの速度で仮撚加工糸（84.0 d t e x / 288 f i l a m e n t s、単糸繊度0.29 d t e x）パッケージとして巻き取った。

【0077】

この際、仮撚加工断糸回数は3.1回/Tonであった。また、得られた仮撚加工糸は、全撚縮率TC(%)が2.9、破断強度が3.4cN/dtex、伸度が26.0%、毛羽が0.02個/10⁶mであり、(L*-b*)値が94.9であった。

【0078】

[比較例1]

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール70部との混合物に、酢酸カルシウム一水和物0.064重量部を加圧反応が可能なステンレス製容器に仕込み、0.07MPaの加圧を行い140℃から240℃に昇温しながらエステル交換反応させた後、56重量%濃度のリン酸水溶液0.044重量部を添加し、エステル交換反応を終了させた。

【0079】

その後、反応生成物を重合容器に移し、三酸化二アンチモンを添加して290℃まで昇温し、26.67Pa以下の高真空にて重縮合反応を行って固有粘度0.630のポリエステルを得た。さらに得られたポリエステルを常法に従いチップ化した。

【0080】

上記ポリエステルのチップを用いた以外は、実施例1と同じ方法、条件で熔融紡糸を行い、130.0dtex/288filamentsのポリエステル繊維(部分配向糸)を製造した。

【0081】

本例においては、紡糸時間の経過にともない口金異物が急速に成長し、吐出糸条の屈曲、ピクツキおよび旋回が増加するに従い、紡糸断糸の急激な増加が認められた。なお、紡糸3日後、口金異物の高さが28.0μmとなり、紡糸断糸が16.0回/日・錘紡と多発し、正常な紡糸操作が困難となって、運転を中止した。また、得られたポリエステル繊維は、毛羽が0.06個/10⁶m以下であり、(L*-b*)値が91.7であった。

【0082】

得られたポリエステル未延伸糸（部分配向糸）パッケージを、実施例 1 と同じ方法、条件で延伸仮撚加工を行い 84 d t e x / 288 f i l a m e n t s の仮撚加工糸を得た。

【0083】

この際、仮撚加工断糸回数は 8.3 回 / T o n であった。また、得られた仮撚加工糸は、全撚縮率 T C (%) が 3.0、破断強度が 3.5 c N / d t e x、伸度が 25.8%、毛羽が 0.82 個 / 10⁶m であり、(L* - b*) 値が 90.9 であった。

【0084】

【発明の効果】

本発明によれば、色調に優れ、安定した延伸仮撚加工が可能なポリエステル繊維を提供することができる。このため、かかるポリエステル繊維からは、毛羽がほとんどなく、色調にも優れた、極めて品質の高い仮撚加工糸を得ることができ、該加工糸は、高級衣料、インテリアなどの用途に好ましく用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明で用いる延伸仮撚加工機の一実施態様を示した模式図。

【符号の説明】

- 1 : 未延伸糸パッケージ
- 2 : 糸ガイド
- 3、3' : フィードローラー
- 4 : インターレースノズル
- 5 : 延伸仮撚ヒーター
- 6 : 冷却プレート
- 7 : 摩擦仮撚型ディスクユニット
- 8 : 第 1 デリベリーローラー
- 9 : 第 2 デリベリーローラー
- 10 : 油剤アプリーケーター

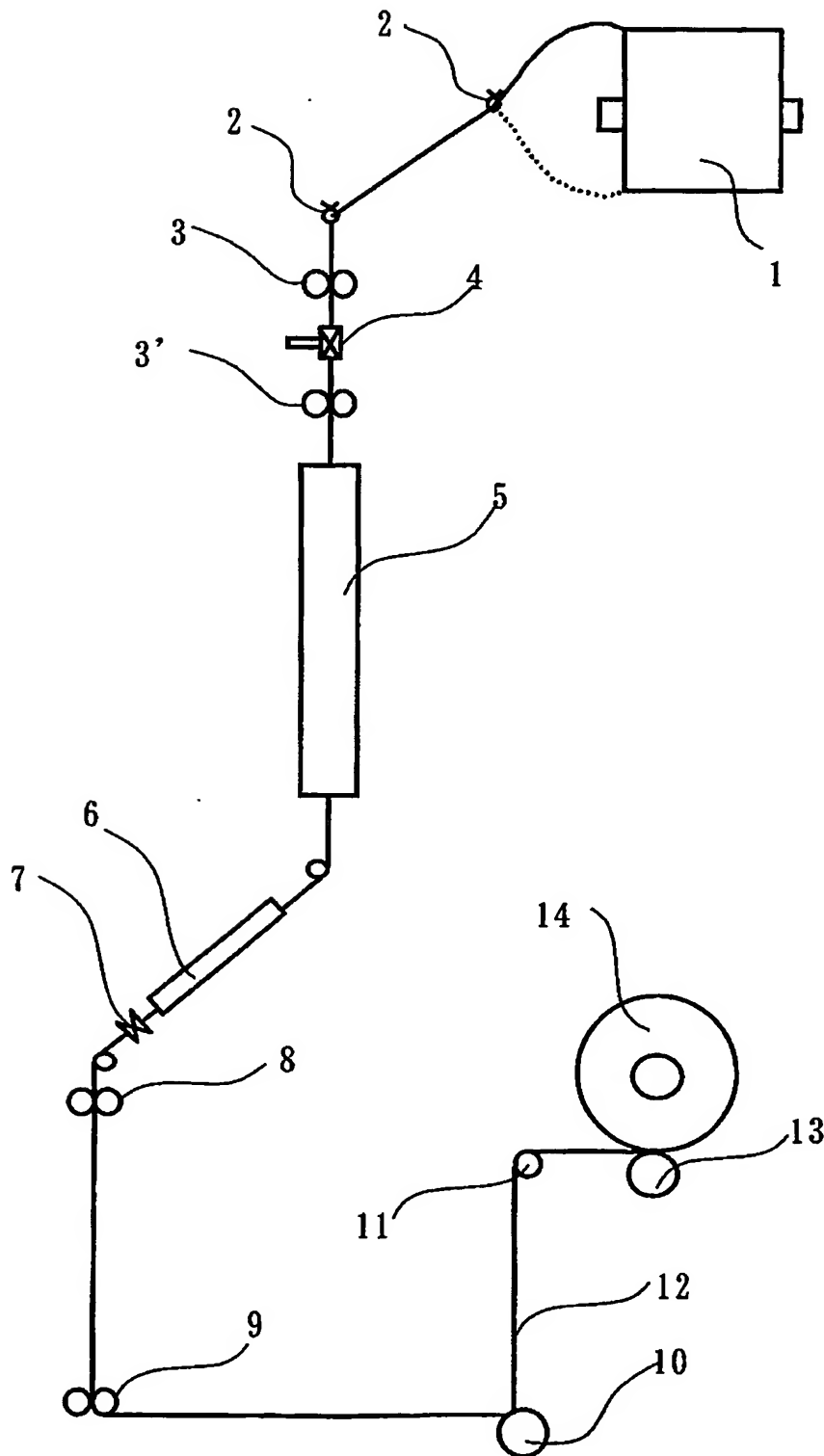


- 1 1 : 糸導ガイド
- 1 2 : 巻取張力測定位置
- 1 3 : 巻取ローラー
- 1 4 : 延伸仮撚加工糸パッケージ

【書類名】

図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色調に優れ、安定した延伸仮撚加工が可能であり、毛羽のない極めて品質の高い仮撚加工糸が得られるポリエステル繊維を提供する。

【解決手段】 ポリエステルを溶融紡糸して引き取られた、単糸繊度が0.1～1.0 d t e xである繊維において、該ポリエステルを、特定のチタン化合物成分とリン化合物とを含む触媒の存在下に芳香族ジカルボキシレートエステルを重縮合して得られるポリエステルとする。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【整理番号】 70083C
【提出日】 平成15年11月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003- 70083
【承継人】
 【識別番号】 302011711
 【氏名又は名称】 帝人ファイバー株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【提出物件の目録】
 【物件名】 登記簿謄本 1
 【援用の表示】 特願 2002-346857 の出願人名義変更届 (一般承継) に
 添付のものを援用する。
 【物件名】 会社分割承継証明書 1
 【援用の表示】 特願 2003-005561 の出願人名義変更届 (一般承継) に
 添付のものを援用する。
【包括委任状番号】 0203437

特願 2003-070083

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏 名

帝人株式会社

特願 2003-070083

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[302011711]

1. 変更年月日

2002年 2月25日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号

氏 名

帝人ファイバー株式会社